(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

УДК: 622.235 10.70769/3030-3214.SRT.3.3.2025.28

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Акмалов Мансурхон Лутфуллаевич

Инженер технолог, АО «Узбекский комбинат технологических металлов», Алмалык, Узбекистан

Ларионов Сергей Владимирович

Заместитель Председателя Правления - И.о. главного инженера АО «Алмалыкский ГМК», г. Алмалык, Узбекистан

Юсупов Урал Садуллаевич

Заместитель министра горнодобывающей промышленности и геологии Республики Узбекистан, д.т.н., Ташкент, Узбекистан

Мамирова Зулхумор Абдурашидовна

Лаборант АО «Алмалык ГМК», Алмалык, Узбекистан

Аннотация. *В данной статье представлены результаты разработки гидрометаллургической технологии комплексной переработки медных анодных шламов с целью извлечения металлов платиновой группы (МПГ). В ходе исследования предложена поэтапная схема: кислотное обезмеднение, окислительное выщелачивание с селективным извлечением золота и селена, аммиачное выщелачивание серебра, щёлочно-окислительная обработка остатка для отделения теллура и получение концентрата МПГ. Экспериментально определены оптимальные условия: обезмеднение шлама 10%-ным H_2SO_4 при добавке 0,5–1,0% $NaNO_2$, 25–30 °C; глубокое окислительное выщелачивание при 80–90 °C в присутствии нитрита натрия для перевода Au и Se в раствор; осаждение Au SO_2 и Se Na_2SO_3 из раствора; растворение Ag в 25%-ном растворе аммиака; спекание остатка с NaOH и $NaNO_3$ при ~300 °C с последующим водным выщелачиванием. Показано, что такой подход обеспечивает извлечение > 99% Cu, ~95% Au, ~90% Ag, > 98% Pt и Pd. Полученный коллективный концентрат благородных металлов содержит ~70–80% МПГ и может служить сырьем для последующего выделения индивидуальных платиновых металлов. Новизна работы заключается в разработке безотходной схемы без высокотемпературной плавки: за счёт гидрометаллургических операций достигается высокое извлечение МПГ при снижении потерь с пылью и газами. Результаты исследований демонстрируют перспективность внедрения предложенной технологии на медеперерабатывающих предприятиях для увеличения извлечения платиноидов и получения высокоселективных концентратов МПГ.*

Ключевые слова: *медеэлектролитный шлам, анодный шлам, платиновые металлы, гидрометаллургия, выщелачивание, обезмеднение, сульфатизация, благородные металлы, селективное осаждение, концентрат, извлечение, эффективность, переработка отходов.*

PLATINA GURUHI METALLARINI AJRATIB OLGAN HOLDA MIS-ELEKTROLIT SHLAMLARINI QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH VA TADQIQ QILISH

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

Akmalov Mansurxon Lutfullayevich
"O'zbekiston texnologik metallar kombinati" AJ muhandis-texnologi, Olmaliq, O'zbekiston

Larionov Sergey Vladimirovich
"Olmaliq KMK" AJ boshqaruv raisi o'rinbosari - bosh muhandis v.b., Olmaliq, O'zbekiston

Yusupov Ural Sadullayevich
O'zbekiston Respublikasi Tog'-kon sanoat va geologiya vazirining o'rinbosari, t.f.d., Toshkent, O'zbekiston

Mamirova Zulxumor Abdurashidovna
"Olmaliq KMK" AJ da laborant, Olmaliq, O'zbekiston

Annotatsiya. *Ushbu maqolada mis elektrolit shlamlarini qayta ishlash texnologiyasini takomillashtirish va platina guruhi metallari ajratib olish bo'yicha o'tkazilgan ilmiy tadqiqotlar natijalari keltirilgan. Tadqiqotda bosqichma-bosqich gidrometallurgik sxema taklif etiladi: kislotali muhitda misni ajratib olish, oksidlovchi eritmada oltin va selenni yuvib chiqarish, ammiak eritmasida kumushni yuvib ajratish hamda qolgan qattiq qoldiqni gidroksidlar bilan oksidlab platina guruhi metallar kontsentratini olish. Optimum sharoitlar eksperimental ravishda aniqlandi: 10% H_2SO_4 va 0,5–1,0% $NaNO_2$ aralashmasida 25–30 °C da misni eritib ajratish; 80–90 °C da $NaNO_2$ ishtirokida oltin va selendirni eritmaga o'tkazish; eritmadan SO_2 gazi bilan oltinni va Na_2SO_3 eritmasi bilan selendirni selektiv cho'ktirish; qoldiqni 25% ammiak eritmasida eritib kumushni ajratish; qoldiqni NaOH va $NaNO_3$ bilan ~300 °C da qizdirib, keyin suvda yuvib ajratish. Taklif etilgan texnologiya natijasida >99% Cu, ~95% Au, ~90% Ag va >98% Pt hamda Pd ajratib olindi. Olingan qimmatbaho metallarning jamoaviy kontsentrati tarkibida ~70–80% platina guruhi metallari mavjud bo'lib, keyinchalik ularni tozalab, alohida metall sifatida olish mumkin. Ishning ilmiy yangiligi shundan iboratki, taklif etilgan usul yuqori haroratli pirometallurgik jarayonlarsiz, to'liq gidrometallurgik usulda amalga oshiriladi. Olingan natijalar mis eritish korxonalarida mazkur texnologiyani joriy qilish platina guruhi metallari ajratib olish samaradorligini oshirish hamda ekologik xavfni kamaytirishga xizmat qilishini ko'rsatadi.*

Kalit so'zlar: *mis elektrorafinirovka shlami, anod shlami, platina guruhi metallari, gidrometallurgiya, yuvib chiqarish, misni ajratish, sulfatlash, qimmatbaho metallar, selektiv cho'ktirish, kontsentrat, olish samaradorligi, chiqindilarni qayta ishlash.*

DEVELOPMENT AND STUDY OF A TECHNOLOGY FOR PROCESSING COPPER ELECTROLYTE SLIMES WITH PLATINUM GROUP METALS RECOVERY

Akmalov Mansurkhon Lutfullaevich
Engineer-technologist, JSC "Uzbek Technological Metals Combine", Almalyk, Uzbekistan

Larionov Sergey Vladimirovich
Deputy Chairman of the Board - Acting Chief Engineer of JSC "Almalyk MMC", Almalyk, Uzbekistan

Yusupov Ural Sadullaevich
Deputy Minister of Mining Industry and Geology of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Technical Sciences, Tashkent, Uzbekistan

Mamirova Zulkhumor Abdurashidovna
Laboratory assistant at JSC "Almalyk MMC", Almalyk, Uzbekistan

Abstract. *This article presents the results of the development of a hydrometallurgical technology for the comprehensive processing of copper anode slimes with the aim of extracting platinum group metals (PGMs). The study proposes a stepwise process scheme: acid decoppering, oxidative leaching with selective extraction of gold and selenium, ammonia leaching of silver, and alkali-oxidative treatment of the residue for tellurium separation and PGM concentrate production. The optimal conditions were experimentally determined as follows: decoppering of the slime with 10% H_2SO_4 and 0.5–1.0% $NaNO_2$ at 25–30°C; intensive oxidative leaching at 80–90°C in the presence of sodium nitrite for the transfer of Au and Se into solution; precipitation of Au with SO_2 and Se with Na_2SO_3 from solution; dissolution of Ag in 25% ammonia solution; roasting of the residue with NaOH and $NaNO_3$ at ~300°C followed by water leaching. It is shown that this approach provides extraction yields of >99% Cu, ~95% Au, ~90% Ag, and >98% Pt and Pd. The resulting collective noble metals concentrate contains ~70–80% PGMs and can be used as raw material for the subsequent separation of individual platinum group metals. The*

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

novelty of the work lies in the development of a waste-free process without high-temperature smelting: high PGM recovery is achieved through hydrometallurgical operations while reducing losses to dust and gases. The research results demonstrate the promise of implementing the proposed technology at copper processing plants to increase the recovery of platinum group elements and to obtain highly selective PGM concentrates.
Keywords: *copper electrolyte slime, anode slime, platinum group metals, hydrometallurgy, leaching, decoppering, sulphatization, precious metals, selective precipitation, concentrate, extraction, efficiency, waste processing.*

Введение. При электрорафинировании меди образуется анодный шлам – нерастворимый осадок, содержащий примеси и ценные компоненты, накапливающиеся в процессе растворения анодов *(рис. 1)*. На каждую тонну получаемой катодной меди приходится около 5–10 кг анодного шлама. Такой шлам богат благородными и редкими металлами: в частности, может содержать до 11 мас.% золота, значительные количества серебра, селена, теллура, а также металлы платиновой группы (платину, палладий и др.). Медеэлектролитные шламы являются ценным вторичным сырьем благодаря высокому содержанию критически важных металлов, однако их переработка связана с техническими трудностями из-за многофазного минерального состава и присутствия токсичных компонентов (As, Sb, Pb и др.). Актуальной проблемой металлургии является разработка эффективных технологий извлечения платиновых металлов из анодных шламов, позволяющих повысить комплексность использования сырья и экономическую эффективность производства за счет дополнительной добычи драгоценных металлов [1].

Рис.1. Анодный шлам.

На многих предприятиях до настоящего времени применяется пирометаллургическая переработка медных анодных шламов. Классический подход включает сушку и плавку шлама с флюсами и восстановителями с получением сплава драгоценных металлов (сплав Доре) и сопутствующих продуктов. Например, на Балхашском медном заводе (Казахстан) шламы электрорафинирования меди направляются в печь Калдо драгоценного металлургического отделения, где в одном агрегате совмещены процессы сушки, обжига, плавки и конвертирования. Основным продуктом плавки является сплав Доре, содержащий Au, Ag и платиноиды, который затем поступает на аффинаж для выделения золота и серебра. Побочными продуктами являются селеновый концентрат (черновой селен ~80% Se) и медный теллурид, а часть благородных металлов улавливается в виде пыли газоочистки. Недостатками пирометаллургических схем являются значительные потери платиновых металлов с шлаком и пылью (например, Rh и Pd могут оставаться в шлаке), образование токсичных газов (SeO_2, As_2O_3 и др.) и длительный производственный цикл [2]. Так, полная переработка шлама в традиционной схеме может занимать до 30–45 дней, включая стадии выдержки продуктов в ожидании аффинажа. Кроме того, для эффективного извлечения золота и серебра пирометаллургическому процессу обычно предшествует гидрометаллургическая подготовка шлама: удаление меди, теллура и других примесей путем выщелачивания. Тем не менее, существующие технологии предобработки шлама часто недостаточно эффективны – например, при обжиге и выщелачивании удаляется не весь теллур и медь, что осложняет последующую плавку. В результате актуальны исследования по совершенствованию этапа декуперизации (обезмеднения) шлама. Недавно показано, что применение интенсифицированного выщелачивания в автоклаве *(рис. 2)* (H_2SO_4 с

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

добавлением H_2O_2 при 150 °C, 0,8 *МПа*) позволяет удалить из шлама свыше 99% Cu и 97% Te, при этом потери Au и Ag в раствор минимальны (<0,03%). Это обеспечивает обогащение осадка благородными металлами перед плавкой и повышает извлечение золота и серебра. Несмотря на усовершенствования, пирометаллургические технологии остаются материало- и энергоемкими, требующими сложных систем газоочистки и последующего гидрометаллургического аффинажа полученных сплавов.

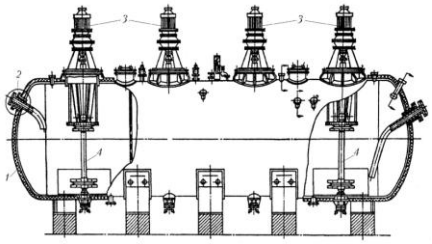

Рис. 2. Горизонтальный четырёхкамерный автоклав для выщелачивания:

1 – корпус автоклава; 2 – трубопровод для подачи пульпы; 3 – электродвигатель; 4 – перемешивающее устройство.

Альтернативой высокотемпературной плавке являются гидрометаллургические методы переработки анодных шламов. За последние два десятилетия проведены обширные исследования по прямому извлечению драгоценных и рассеянных металлов из шламов в растворы с последующим селективным осаждением или экстракцией ценных компонентов. Полностью гидрометаллургические схемы уже внедрены на некоторых зарубежных предприятиях. Например, компания Sumitomo Metal Mining Co. (Япония) перевела процесс переработки шлама на чисто гидрометаллургическую основу. Современная технология Sumitomo включает хлорирование исходного шлама (растворение компонентов в соляно-кислотной среде с регенерацией хлора), селективное выделение серебра, золота и платиноидов из растворов методами осаждения, экстракции и ионной сорбции, а также выделение селена и теллура в виде коммерческих продуктов. В результате перехода на гидрометаллургию продолжительность цикла переработки шлама сократилась с ~45 до 7 дней, снизилось образование токсичного газа SeO_2 и стали извлекаться ранее теряемые МПГ (например, рутений). Аналогично, на заводе Saganoseki (Япония) с 1997 г. применяется только гидрометаллургическая схема, обеспечивающая высокое качество конечных продуктов и сокращение времени извлечения золота до 8 дней против ~17 дней в традиционных процессах. Ключевыми элементами таких схем являются раннее извлечение золота (в начале процесса) и селективное разделение остальных компонентов. Так, на заводе Saganoseki сначала проводят выщелачивание меди (при 70–85 °C, атмосферном давлении), затем хлорирование пульпы для перевода благородных металлов и селена в раствор, осаждение Pb и Sb, экстракцию золота органическим реагентом (дибутилкарбитол), восстановительное осаждение золота, после чего из остального раствора восстанавливают платину, палладий, селен и теллур последовательным введением SO_2 и гидразина. Платина осаждается и выделяется первой, за ней палладий; полученный черновой ПГМ-концентрат отправляется на отдельный этап рафинирования, а серебро выделяется отдельно электролизом. Промежуточное удаление меди, теллура, свинца и др. примесей существенно облегчает извлечение Au, Ag, ПГМ и повышает их суммарное извлечение [3, 4].

Анализ литературы. В научной литературе представлены различные подходы к гидрометаллургической переработке шламов, так, Тер-Оганесянц и др. (2005) предложили многостадийную технологию выщелачивания шлама с получением высокоселективных концентратов платиновых металлов. Лапшин (2014) исследовал автоклавное выщелачивание платиновых металлов из анодных остатков. Комплексные исследования, проведенные в ИЕН Уральского отделения РАН (Мастюгин и др.), показали возможность полностью гидрохимической переработки медеэлектролитных шламов с получением концентрата благородных металлов. В частности, на шламах АО «Алмалыкский ГМК» (Узбекистан) была отработана опытно-лабораторная технология, включающая последовательные операции: обезмеднение, выщелачивание золота и селена, выщелачивание серебра, растворение теллура. Обезмеднение проводилось в сернокислотном растворе (H_2SO_4) при соотношении Т:Ж = 1:4 и

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

температуре 25–30 °C с добавкой нитрита натрия (0,5–1% от массы шлама) и барботажем кислорода; при этом остаточное содержание меди в твердым кеке снижалось до 0,5–1,5%. Далее рассматривались две альтернативные схемы. Схема 1: после обезмеднения проводят глубокое окислительное выщелачивание кека в присутствии 2–3% $NaNO_2$ в течение ~5 часов; при этом в раствор переходит селен и сопутствующее ему золото. Из полученного раствора селективно осаждают золото введением газа SO_2, затем осаждают селен добавлением концентрированного раствора сульфита натрия Na_2SO_3. Оставшийся твёрдый остаток после фильтрации подвергают аммиачному выщелачиванию, извлекая селективно из него серебро в виде диаммин-серебряного комплекса. Схема 2: после обезмеднения вместо стадий окислительного выщелачивания и аммиачной обработки предлагается флотационно разделить обезмедненный кек на две фракции. Выделенный флотационный концентрат (обогащённый драгоценными металлами и химически стойкими фазами) подвергают щелочно-солевой обработке – спеканию с содой (Na_2CO_3) и окислителем, например нитратом натрия. Этот способ позволяет без выделения токсичных газов из флотационного концентрата перевести селена в раствор, а золото, серебро и платиновые металлы – в богатый металлсодержащий продукт. Получаемый концентрат содержит не менее 90% металлов платиновой группы, что свидетельствует о высокой селективности процесса. Таким образом, литературный обзор показывает, что наиболее перспективными являются гидрометаллургические технологии, сочетающие селективное растворение нежелательных примесей (Cu, Se, Te, базовые металлы) и селективное осаждение или экстракцию целевых благородных металлов. Отдельные элементы таких схем уже внедрены (например, ранняя экстракция золота, обезмеднение), однако единая комплексная технология, обеспечивающая высокое извлечение именно платиновых металлов из шламов, находится в стадии разработки. В данной работе акцент сделан на разработке эффективной схемы извлечения именно МПГ (Pt, Pd и др.) при одновременном возвращении попутных Au, Ag, Se, Te в технологический цикл в товарном виде [5, 6].

Предлагается и исследуется новая комплексная технология переработки медеэлектролитных шламов, отличающаяся сочетанием гидрометаллургических операций, обеспечивающих максимальное извлечение платиновых металлов без применения высокотемпературных стадий. В отличие от традиционных решений, где платиновые металлы концентрируются в сплавах или теряются с отходами, в данной схеме МПГ выделяются в виде коллективного концентрата посредством последовательных химических операций. Новизна подхода состоит в комбинировании методов окислительного и аммиачного выщелачивания с последующей щелочной обработкой твердого остатка. Такая комбинация позволяет селективно удалять из шлама основные мешающие компоненты (медь, селен, теллур, свинец и др.) на ранних стадиях, не захватывая платиновые металлы в раствор, и тем самым получать твердый остаток, обогащенный платиной и палладием. Дополнительно разработаны оптимальные режимы селективного осаждения благородных металлов из растворов, обеспечивающие их высокую чистоту. Например, впервые для условий переработки анодных шламов предложено использовать тиомочевину в качестве осадителя палладия из вторичных растворов и восстанавливать палладий до металлического порошка гидразингидратом – это позволяет получать очищенный порошкообразный палладий с массовой долей Pd не менее 99,5% и извлечением ~82–85% из растворов.

Цель работы – обоснование и экспериментальная проверка технологической схемы переработки медных анодных шламов, обеспечивающей максимальное извлечение металлов платиновой группы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: (1) провести фазово-химический анализ исходного шлама и определить распределение в нём благородных металлов; (2) исследовать условия обезмеднения шлама и удаления основных примесей (As, Sb, Bi, Pb, Se, Te) с минимальными потерями благородных компонентов; (3) подобрать реагенты и режимы селективного растворения золота, серебра и

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

сопутствующих элементов; (4) разработать метод получения коллективного концентрата МПГ из остаточного продукта и изучить его состав; (5) оценить показатели извлечения целевых металлов на каждом этапе и в целом по схеме; (6) выработать рекомендации по практической реализации процесса в промышленности [7].

Материалы и методы. Материалы и методы, в качестве объекта исследования использован медеэлектролитный шлам, образующийся при электрорафинировании черновой меди – шлам предоставлен АО «Алмалыкский ГМК»; предварительно он был декантирован и высушен при 110 °C. Химический состав исходного шлама *(табл. 1.)*. Анализ показал высокое содержание Cu, Pb, Sn, а также благородных компонентов: Ag ~8%, сумма платиновых металлов ~0,8% (преимущественно Pt и Pd). Селен и теллур составляют несколько процентов. Значительная доля меди присутствует в виде CuO и $CuSO_4$, благородные металлы находятся преимущественно в элементарном или сульфидном состоянии, теллур в виде Cu_2Te и других. Для количественного определения элементов применяли атомно-абсорбционную спектрометрию (AAS) и эмиссионный спектральный анализ. Фазовый состав изучали методом рентгеновской дифракции и химического фазового разбора [8].

Таблица 1

Состав исходного медного анодного шлама и полученного концентрата МПГ (мас.%)

Элемент	Исходный шлам	Концентрат МПГ
Cu	25,0	0,5
Ag	8,0	1,0
Se	3,0	0,05
Te	1,0	0,1
Pd	0,3	30,0
Σ ПГМ	0,8	75
Прочие (Pb, Sn, Ni, Fe, SiO_2 и др.)	60	23

Для реализации предлагаемой технологии шлам подвергали следующим последовательным операциям:

– Кислотное обезмеднение, сухой шлам смешивали с сернокислым раствором (концентрация H_2SO_4 100–150 *г/л*) в реакторе с мешалкой при комнатной температуре (25–30 °*C*). Твердое соотношение Т:Ж поддерживалось на уровне 1:4. В раствор дополнительно вводили нитрит натрия $NaNO_2$ (0,5–1% от массы шлама) и технический кислород (через барботёр) для окисления растворяемых примесей (As(III)→As(V) и т.п.) и разрушения нитрита до HNO_2. Процесс проводили в течение 4 часов при перемешивании (300 об/мин). По окончании суспензию фильтровали; твердый остаток (кек) промывали водой. Фильтрат направляли на анализ на содержание Cu и сопутствующих элементов, твёрдый остаток – на следующую стадию. Результаты показали, что в оптимальных условиях в раствор переходит не менее 99% меди и никеля, а также значительные доли Zn, Cd, Fe. Остаточное содержание Cu в кеке не превышает 1% (табл. 1), что соответствует данным литературы. Одновременно в кислый раствор частично переходят As, Sb, Bi – до 90% по каждому, что важно для получения экологически безопасного концентрата МПГ. Селен и теллур в условиях умеренно кислого выщелачивания не растворяются (нитрит натрия окисляет их преимущественно до элементарного состояния либо нерастворимых соединений), благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd) остаются целиком в твердом остатке. Таким образом, стадия обезмеднения обеспечивает очистку шлама от основной массы нежелательных примесей и ~4-кратное обогащение твёрдого остатка по благородным металлам относительно исходного сырья;

– Окислительное выщелачивание золота и селена, обезмеднённый кек подвергали высокоокислительному выщелачиванию для перевода в раствор благородных металлов, которые целесообразно извлекать до выделения платиновых металлов. Предварительные опыты показали, что прямое выщелачивание золота в цианидных или тиосульфатных растворах затруднено из-за присутствия Se, Te, Pb. Поэтому выбрана стратегия одновременного растворения селена и связанного с ним золота в кислой среде. Кек (после обезмеднения) обрабатывали горячим сернокислым раствором с добавками сильных окислителей: нитрата натрия $NaNO_3$ (5%) и нитрита натрия $NaNO_2$ (2%). Пульпу кипятили при 90–95 °C в течение 6 часов при постоянном

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

перемешивании. В ходе реакции выделялись пузырьки оксидов азота; для повышения окислительного потенциала периодически добавляли небольшие порции перекиси водорода (до 1% H_2O_2). За счёт генерирования смесей HNO_3/NO_x и H_2O_2 создавалась эквивалентная «царская водка» в реакторе. Это позволило добиться растворения до 92% селена и ~85–90% содержащегося в образце золота. Теллур при данных условиях окисляется лишь частично (до Te(IV), который плохо растворим в H_2SO_4) – около 30% Te переходит в раствор, остальное остаётся в осадке в виде базовых сульфатно-теллуровых соединений. Серебро в данных условиях практически не растворяется (образует нерастворимый Ag_2SO_4 и AgCl, если присутствовали хлорид-ионов следы). После охлаждения суспензии до ~40 °C её фильтровали. Полученный раствор содержит H_2SeO_4, Au^{3+}, небольшие количества Cu^{2+} (~0,3 *г/л*) и другие примеси. Золото из раствора выделяли путём барботирования в него сернистого газа SO_2 (до прекращения выделения осадка). Выпадение мелкодисперсного осадка металлического золота (или сульфида Au_2S_3) свидетельствовало о практически полном осаждении золота. Затем к раствору добавляли насыщенный раствор сульфита натрия Na_2SO_3, выдерживали 2 ч при 50 °C; при этом восстанавливался селен до элементарного состояния, выпадая в виде красно-бурого осадка Se. Осадки золота и селена отфильтровывали, промывали и отправляли на анализ. Конечный раствор после осаждения благородных составляющих содержит (<0,1 *г/л* Au, <0,5 *г/л* Se) и подлежит регенерации либо направлению в систему оборотного водоснабжения после очистки. По результатам данной стадии в твёрдом остатке (фильтрате после окислительного выщелачивания) остались основные ценные компоненты: Ag, платиновые металлы, небольшое количество Au (~5–10%, потерянных из-за неполного растворения), а также нерастворимые соединения $PbSO_4$, TeO_2 и пр. Этот остаток используется для дальнейшего выделения серебра и ПГМ;

– Аммиачное выщелачивание серебра, остаток после окислительного выщелачивания содержит до 80% исходного серебра, в форме преимущественно Ag_2SO_4 и мелких включений металлического Ag. Для селективного извлечения серебра применяли аммиачный раствор, в котором образуются растворимые амминные комплексы серебра. Кек смешивали с водным раствором аммиака концентрацией 25% NH_3 (плотность ~0,91 *г/см³*) в соотношении Т:Ж = 1:3. Добавляли хлорид аммония NH_4Cl (50 *г/л*) для увеличения растворимости Ag_2SO_4 за счёт образования комплексных хлоридо-амминных ионов. Выщелачивание проводили при температуре 40 °C под крышкой (для уменьшения испарения аммиака) в течение 4 часов. За это время основная масса серебра (до 90–95%) перешла в раствор: ηAg ~ 90%. Протекают реакции: $Ag_2SO_4+4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + SO_4^{2-}$ и $AgCl+2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$. Образовавшийся темно-синий раствор комп-лексного $[Ag(NH_3)_2]^+$ фильтровали от нераст-воримого остатка. Для выделения серебра из аммиачного раствора можно использовать электроосаждение или цементацию. В лабора-торных условиях серебро осаждали добавле-нием порошковой меди: протекает цемента-ционная реакция $2[Ag(NH_3)_2]Cl+Cu \rightarrow 2Ag\downarrow + CuCl_2 + 4\ NH_3$. Выпавший серый осадок металлического серебра фильтровали, промывали; по анализам его чистота ~98% Ag с примесями Cu, пригоден для отправки на аффинаж. Раствор после цементации (содержащий Cu^{2+}, NH_4^+, Cl^-) возвращали на стадию обезмеднения или регенерировали;

– Щёлочно-окислительная обработка остатка и получение концентрата МПГ, нерастворимый остаток после аммиачного выщелачивания представляет собой финальный твердый продукт, обогащенный платиновыми металлами. По нашим данным, в этом остатке сосредоточено >98% платины и палладия от их исходного количества в шламе (потери <2% приходятся на растворы предыдущих стадий). Однако присутствие в данном осадке посторонних примесей (соединений Pb, Te, неизвлеченного Au и Ag, оксидов Cu и др.) снижает содержание МПГ в концентрате. Для дополнительной очистки и отделения теллура применена высокотемпературная обработка в щелочной среде. Навеску влажного остатка смешивали с твердой гидроксид-нитратной смесью: NaOH и $NaNO_3$ в масс. соотношении 3:1

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

(общий расход ~50% от массы остатка). Смесь загружали в керамический тигель и нагревали в муфельной печи до 300–350 °C, выдерживали 1 час при этой температуре. Происходит сухое окисление теллура и частично серы: $2\,Te + 2NaOH + 3O_2 \rightarrow 2Na_2TeO_3 + 2H_2O$; селен, если присутствует, также окисляется до Na_2SeO_4. Свинец (из $PbSO_4$) при спекании переходит в нерастворимый оксид PbO. Полученный спек измельчали и выщелачивали горячей водой (70–80 °C, L:S = 5:1). При этом соли теллуровой и селеновой кислот переходят в раствор. Анализ показал, что в раствор уходит до 80–85% теллура и >95% остаточного селена. Раствор, содержащий Na_2TeO_3/Na_2TeO_4, охлаждали; при этом из него частично выпадался осадок TeO_2 (неполный гидролиз). Для полного отделения теллура раствор подкисляли до pH 1–2 серной кислотой – при этом теллур осаждался в виде диоксида TeO_2. Осадок фильтровали, промывали; полученный сырой диоксид теллура (~ 90% Te) может быть направлен на последующую вакуумную перегонку для производства товарного теллура. Таким образом, теллур и селен, ранее мешающие выделению платиновых металлов, выделяются отдельными потоками. Твёрдый нерастворимый остаток после щелочного выщелачивания и отделения теллура представляет собой коллективный концентрат благородных металлов, обогащенный платиной и палладием. Его состав приведён в *табл. 1*: содержание Pt ~ 45%, Pd ~30%, Au ~ 0,2%, Ag ~ 1%, остальное – оксидные примеси (PbO, CuO, SiO_2 и др.). Суммарная массовая доля платиновых металлов (Pt+Pd+Rh+Ru) составляет порядка 75–80%. Данный концентрат по внешнему виду – чёрно-серый порошок.

Для уточнения распределения металлов между стадиями рассчитывали технологические показатели извлечения (η) и обогащения (ε). Извлечение элемента i на данной стадии определяется стандартной формулой:

$$\eta_i = \frac{m_{i,продукт}}{m_{i,исх}} \times 100\% \qquad (1)$$

где $m_{i,продукт}$ – масса элемента i в целевом продукте стадии, *кг*;

$m_{i,исх}$ – масса элемента i в шламе, *кг*.

Например, извлечение меди в раствор на стадии обезмеднения составило $\eta_{Cu} = 99{,}3\%$.

Степень обогащения (концентрации) элемента рассчитывается как отношение содержания элемента в продукте к содержанию в исходном сырье:

$$\varepsilon_i = \frac{C_{i,продукт}}{C_{i,исх}} \qquad (2)$$

где $C_{i,продукт}$ – концентрация элемента i в полученном продукте, %;

$C_{i,исх}$ – концентрация элемента i в исходном шламе, %.

Для полученного концентрата ПГМ степень обогащения платины ε_{Pt} превышает 90 (то есть ~ 45% против 0,5%), палладия – около 100 (30% против 0,3%). Это подтверждает высокую селективность выделения платиновых металлов предлагаемым способом [9].

Результаты и обсуждение. На каждом этапе выполнен материальный баланс по целевым металлам. Так, суммарное извлечение меди в сернокислый раствор (после обезмеднения) и в аммиачный раствор (в незначительных количествах) составило 99,5%, потери с твёрдым концентратом ~ 0,5%. Извлечение золота в осадок Au после нитритного выщелачивания – 94,6%, ещё ~4,8% Au перешло в серебряный цемент (адсорбировалось на меди при цементации Ag), и суммарно извлечение Au достигло ~99,4%; оставшиеся следы Au (~ 0,6%) остались в концентрате МПГ. Извлечение серебра в цементированный порошок – 91%, потери Ag в концентрате ~9%. Извлечение селена – 88% (осадок Se), ещё ~10% ушло в раствор теллурового выщелачивания (и может быть возвращено), потери Se с концентратом ~ 2%. Извлечение теллура (в осадок TeO_2) – 78%, остальное (~22%) осталось в концентрате ($TeO_2 \cdot PbO$ в примесях). Несмотря на неполное отделение Te, его абсолютное содержание в концентрате низкое (доли процента, табл. 1). Извлечение платиновых металлов Pt и Pd в конечный концентрат составило 98,5% и 97,0% соответственно; небольшие потери связаны с растворением следов ПГМ при окислительном выщелачивании (было обнаружено ~ 0,5 *мг/л* Pt и Pd в нитритном фильтрате) и механическими потерями при фильтрациях. Данные показатели превосходят типичные для пирометаллургических технологий: для сравнения, при

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

переработке шламов в печи Калдо часть палладия и родия уходит в шлак и пыль, и совокупное извлечение платиновых металлов может быть ниже 80%. В нашей же схеме потери платиновых металлов минимальны, так как они находятся в нерастворимой форме до финальной стадии и выделяются в твёрдом остатке. На *рис.3.* изображена предложенная схема производства концентрата МПГ.

Рис.3. Схема производства концентрата МПГ.

Полученный концентрат МПГ может быть вовлечён в существующие процессы разделения платиновых металлов. Один из вариантов – растворение концентрата в царской водке или хлорной воде с получением хлорокомплексов Pt(IV) и Pd(II) и последующее их селективное осаждение. Известно, что платина может селективно осаждаться из хлоридных растворов добавлением хлорида аммония (образуется гексахлороплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$). В фильтрате при этом остаётся палладий и сопутствующие металлы. Примеси (Fe, Cu, Ni) могут быть отделены осаждением гидроокисей добавлением щёлочи. Далее палладий извлекается добавлением концентрированной HCl, вызывая образование хлоридных комплексов и их частичное превращение в осадок хлорпалладата аммония или аминных соединений (например, $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ при обработке аммиаком). В литературе также рекомендовано восстановительное осаждение палладия из растворов – эффективным восстановителем является гидразин, позволяющий получить порошкообразный металлический палладий высокой чистоты. Так, по данным Вохидова, сочетание селективного осаждения (NH_4Cl для Pt, гидроокиси для примесей) и восстановительной осадки палладия (HCl для образования комплекса, затем гидразин) позволяет получить палладиевый порошок с массовой долей Pd 99,5–99,9% при сквозном извлечении палладия ~82–85% из исходных растворов. В рамках данной работы детальное рафинирование концентрата не проводилось, однако описанные методы могут быть применены к полученному концентрату МПГ для получения чистых индивидуальных металлов платиновой группы.

Проведенные опыты подтвердили работоспособность предложенной гидрометаллургической схемы. Все целевые компоненты извлечены на соответствующих стадиях с высокой эффективностью. Медь, никель и свинец практически полностью удаляются в начале процесса, что предотвращает их вредное влияние на последующие операции и обеспечивает получение нерастворимого остатка, обогащенного благородными металлами. Золото успешно выделено из шлама в форме элементарного осадка еще до перехода платиновых металлов в раствор – это важно, поскольку золото составляет значительную долю ценности шлама и его раннее извлечение сокращает время пребывания Au в технологической цепочке. Полученный в опытах осадок золота (после промывки и сушки) содержит >99% Au и может быть сразу направлен в плавку на слитки высокой пробы (99,99%). Селен выделен на отдельной стадии выщелачивания и осаждения, что позволяет избежать его возгонки в газ при плавке (проблема пиросхем). Из полученного осадка Se (чёрный порошок) методом вакуумной сублимации планируется получать товарный селен марки СТ0 или СТ1 (чистотой >99,5% Se). Серебро извлечено из шлама с приемлемой полнотой (~91%) в виде цементного порошка, пригодного для переработки на аффинаж серебра. Оставшийся в концентрате Ag (около 1% масс.) не препятствует дальнейшему выделению платиновых металлов и при необходимости может быть удален на стадии аффинажа (например, растворением концентрата в HNO_3 с отделением AgCl). Теллур, являющийся нежелательной примесью в продуктах, успешно удалён из концентрата на щелочной стадии – как

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

показали исследования, без этой операции теллуриды могли бы значительно осложнить растворение ПГМ при их последующем аффинаже. Отметим, что отсутствие газовых выбросов – важное преимущество гидрометаллургической схемы. Все реакции протекают в закрытых реакторах или емкостях; выделяющиеся газы (NO_x, SO_2) утилизируются внутри процесса (например, NO_x поглощаются в нитритном выщелачивании, SO_2 полностью реагирует при осаждении Au и затем окисляется воздухом). Это контрастирует с пирометаллургическим плавлением, где требуются мощные системы газоочистки, и всё же часть селена неизбежно уносится с дымовыми газами. Предложенная технология, напротив, локализует селен и теллур в жидких и твёрдых потоках, облегчая их последующую переработку.

Результаты сопоставимы или превосходят данные, известные для других методов. Например, в работе Ефимова и др. (Норильский никель) исследована схема восстановительного обжига шламов с последующим выщелачиванием: восстановление огарка шлама углеродсодержащим реагентом и последующая сульфатизация (обжиг с H_2SO_4 при 200 °C) позволили перевести в раствор до 99% Ni, 99% Cu и 90% Fe, а нерастворимый остаток содержал 20–30% МПГ. Данная схема близка по идеологии к нашей (удаление Cu сульфатированием, получение коллективного платинового концентрата), однако требует специальной стадии высокотемпературного обжига. В предлагаемой нами технологии аналогичный эффект достигнут при более мягких условиях – медь удаляется при 25–30 °C в реакторе, а нерастворимый остаток после всех гидростадий содержит ~75% МПГ (что значительно выше 20–30% без дополнительной очистки). Высокая концентрация платиновых металлов обусловлена последовательным удалением Au, Ag, Se, Te перед финальной стадией, чего не предусматривает приведённая пирогидрометаллургическая схема. Наш концентрат требует дальнейшего химического аффинажа, но аналогичное разделение Pt и Pd необходимо и для концентратов, получаемых по другим технологиям. Извлечение платиновых металлов в нашей схеме (>97%) заметно выше, чем, например, в технологии Балхашского завода, где при плавке шлама часть платиновых металлов улавливается лишь в пылевых шламах газоочистки и возвращается в процесс с потерями. Кроме того, совокупное извлечение Au+Ag у нас составляет ~99%, тогда как при пирометаллургическом варианте некоторые потери неизбежны из-за механического уноса шлаками и испарения (особенно для серебра при высоких температурах) [10, 11, 12].

Предлагаемая технология позволяет вовлечь анодные шламы в переработку без строительства дорогостоящих плавильных агрегатов, используя преимущественно существующее оборудование гидрометаллургических цехов (реакторы, фильтры и пр.). Все реагенты, применяемые в схеме (H_2SO_4, $NaNO_2$, NaOH, NH_3, др.) являются относительно недорогими и доступными. Нитрит натрия, хотя и расходуется, частично регенерируется (превращаясь в $NaNO_3$) и может быть восстановлен электрохимически до нитрита или использован повторно. Аммиачные растворы после цементации Ag можно повторно использовать для новых порций шлама, компенсируя потери аммиака. Щелочные выщелачивающие растворы после осаждения теллура также могут возвращаться в процесс (содержат главным образом Na_2SO_4). Таким образом, схема может быть реализована как обращающаяся, с минимальным образованием жидких отходов. Экологическая нагрузка снижается за счёт отсутствия выбросов SO_2 и пылей, характерных для плавки; все вредные компоненты (As, Pb) концентрируются в жидких отходах первой стадии, которые могут быть нейтрализованы известью с осаждением нерастворимых соединений (например, As – в виде железо-мышьяковых осадков типа $FeAsO_4 \cdot xH_2O$). Наша технология потенциально позволяет сократить время производственного цикла переработки шламов с недель до нескольких дней за счёт параллельного выполнения стадий и отсутствия длительных операций (например, сушки или электрорафинирования серебра). Кроме того, уменьшается объём незавершенного производства – шламы могут перерабатываться оперативно по мере накопления, а не складироваться в ожидании партии для плавки.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

Рассчитанные материальные балансы и результаты лабораторных испытаний легли в основу предложений по внедрению процесса на АО «АГМК». Предлагается организовать небольшую гидрометаллургическую линию в составе аффинажного участка: реактор обезмеднения (кипящий слой или механически перемешиваемый), реактор окислительного выщелачивания (кипящий слой с подачей газообразного NO_x, например, получаемых в нитрозном аппарате), ёмкость для цементации серебра и печь для спекания остатков. Большая часть оборудования может быть изготовлена из кислотостойких материалов (полиэтилен, полипропилен, нерж. сталь с резиновым футерованием). По оценкам, переработка 1 тонны шлама данным методом позволит извлечь до 10 кг серебра, 1–2 кг золота и несколько сотен граммов платины и палладия, что экономически оправдано. Дополнительная выручка от реализации этих металлов превысит затраты на реагенты и операционные расходы, а уменьшение объёмов хранящихся шламов снизит экологические риски.

Заключение. Результаты опытно-лабораторных испытаний подтвердили эффективность разработанной технологии. Полученные показатели соответствуют целевым – достигается глубокое извлечение драгоценных металлов (включая платиновые) в товарные продукты или концентраты, а отходы процесса минимизируются и могут быть утилизированы.

Проведённая работа демонстрирует возможность эффективной переработки техногенного сырья с получением ценных металлов. Реализация предложенной технологии будет способствовать повышению комплексности использования сырья, увеличению добычи драгоценных металлов и снижению экологической нагрузки за счёт вовлечения отходов производства во вторичный цикл.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moosavi-Khoonsari E., Tripathi N. Переработка анодных шламов меди с акцентом на извлечение золота: обзор традиционных и современных технологий (Processes. 2024. Т. 12, №12. С. 2686. DOI: 10.3390/pr12122686).
2. Кенжалиев Б.К., Требухов С.А., Володин В.Н., Требухов А.А., Тулеутай Ф.Х. Извлечение селена из промпродуктов металлургического производства (Комплексное использование минерального сырья. 2018. №4. С. 56–64).
3. Келехсаев А.В., Кузьмина И.С., Кожанов А.Л., Леонов А.С. Исследования по оптимизации технологии переработки электролитных шламов в металлургическом цехе Медного завода ЗФ ПАО «ГМК Норильский никель» (Цветные металлы. 2015. №6. С. 40–45).
4. Мельников Ю.Т., Кравцова Е.Д., Криницына Д.О. Гидрометаллургические технологии переработки шламов электрорафинирования меди и никеля (Цветные металлы. 2018. №12. С. 59–63).
5. Тер-Оганесянц А.К., Анисимова Н.Н., Шестакова Р.Д. и др. Гидрометаллургическая технология переработки электролитных шламов с получением высокоселективных концентратов платиновых металлов (Цветные металлы. 2005. №10. С. 69–72).
6. Лапшин Д.А. Автоклавные процессы в гидрометаллургии платиновых металлов (Цветные металлы. 2014. №5. С. 39–43).
7. Мастюгин С.А., Ласточкина М.А., Грейвер Т.Н., Вергизова Т.В. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медеэлектролитных шламов с получением концентрата благородных металлов (Труды XIX Международной Черняевской конференции по химии и технологии платиновых металлов. Новосибирск, 2010. Ч. 2. С. 23–24).
8. Лапшин Д.А., Грабчак Е.Ф., Кузьмина И.С., Горячева Ю.А., Кожанов А.Л. Повышение эффективности производства платиновых концентратов из электролитных шламов в ЗФ ОАО «ГМК Норильский никель» (Труды III Международного конгресса «Цветные металлы». Красноярск, 2011. С. 418–420).

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 3
2025

9. Федосеев И.В., Баркан М.Ш. Модернизация технологии получения концентратов платиновых металлов на Медном заводе ОАО «Норильский никель» (Цветные металлы. 2014. №2. С. 66–69).
10. Ефимов А.А., Леонов А.С., Кожанов А.Л., Кузьмина И.С. Переработка электролитных медных шламов с применением углеродсодержащего восстановителя (Цветные металлы. 2018. №6. С. 72–78).
11. Вохидов Б.Р. Разработка технологии получения платиновых металлов из техногенных отходов (Евразийский союз ученых (серия технические науки). 2020. Т. 75, №1. С. 38–46).
12. Хурсанов А.Х., Хасанов А.С., Вохидов Б.Р. Разработка технологии получения аффинированного палладиевого порошка из отработанных электролитов (Горный вестник Узбекистана. 2019. №1(76). С. 58–61).